

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 196 31 420 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
G 02 F 1/15

C 03 C 27/12
C 03 C 17/34
E 04 B 2/88
E 06 B 3/00
B 60 J 1/00
// E06B 3/66

⑯ Aktenzeichen: 196 31 420.8

⑯ Anmeldetag: 6. 8. 96

⑯ Offenlegungstag: 19. 2. 98

DE 196 31 420 A 1

⑯ Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑯ Vertreter:

Münich . Rösler Anwaltskanzlei, 80689 München

⑯ Erfinder:

Wittwer, Volker, 79112 Freiburg, DE; Georg, Andreas, 79111 Freiburg, DE; Graf, Wolfgang, 79427 Eschbach, DE

⑯ Entgegenhaltungen:

DE	44 40 572 A1
DE	44 09 470 A1
GB	22 95 241 A
US	51 36 419
US	48 87 890
US	47 68 865
US	45 05 538

SPIE, IS 4, 1990, S. 518-538;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verglasungselement

⑯ Beschrieben wird ein Verglasungselement für Gebäudefassadenverkleidung oder Fenstersysteme, insbesondere für Fahrzeuge, Züge oder Flugzeuge, mit wenigstens zwei Scheiben, die einen Zwischenraum einschließen, und das auf wenigstens einer, dem Zwischenraum zugewandten Scheibenoberfläche einen Beschichtungsaufbau vorsieht, der eine auf einer Scheibenoberfläche aufgebrachte elektrisch leitende, eine darauf aufgebrachte elektrochrome, eine darauf aufgebrachte ionenleitende sowie eine darauf aufgebrachte elektrokatalytische Schicht aufweist. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß innerhalb des Zwischenraumes über der elektrokatalytischen Schicht ausschließlich ein Gas oder Gasgemisch vorgesehen ist.

DE 196 31 420 A 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verglasungselement für Gebäudefassadenverkleidung oder Fenstersysteme insbesondere für Fahrzeuge, Züge oder Flugzeuge. Das Verglasungselement weist zwei Scheiben auf, die einen Zwischenraum einschließen. Auf wenigstens einer, dem Zwischenraum zugewandten Scheibenoberfläche ist ein Beschichtungsaufbau vorgesehen, der eine auf einer Scheibenoberfläche aufgebrachte elektrisch leitende, eine darauf aufgebrachte elektrochrome, eine darauf aufgebrachte ionenleitende sowie eine darauf aufgebrachte elektrokatalytische Schicht aufweist.

In vielen Bereichen, wie beispielsweise bei Gebäuden, Kraftfahrzeugen, Flugzeugen oder Zügen ist ein optisch schaltbares Verglasungselement, das die Sonneneinstrahlung zu regulieren vermag, wünschenswert. Optisch schaltbare Spiegel, schaltbare optische Bauelemente oder großflächige Displays sind weitere Beispiele für den Einsatz optisch schaltbarer Verglasungselemente.

Ein bekannter Aufbau eines optisch schaltbaren Bauelementes besteht aus einer transparenten Elektrode, einer elektrochromen Schicht, einem Ionenleiter, einer Gegenelektrode sowie einer weiteren transparenten Elektrodenschicht. Ein derartiger Aufbau findet sich beispielsweise in dem Artikel von S. K. Deb in *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1992.

Um die optische Transparenz derartiger elektrochromer Bauelemente zu verbessern, sind Vorschläge gemacht worden, die Gegenelektrodenschicht durch optische Materialien wie beispielsweise Wasser zu ersetzen. So ist seit den 70er Jahren ein Aufbau unter dem Namen "Deb-Zelle" bekannt, bei dem die Gegenelektrode dadurch eingespart wird, indem Wasser, das sich innerhalb der ionenleitenden Schicht befindet, durch die daran angelegte Spannung gespalten wird und mit den so gebildeten H^+ -Ionen die elektrochrome Schicht eingefärbt wird. Siehe hierzu die Artikel von S. K. Deb in *Proc. 24th electronic Components Conf. (IEEE Washington 1974, S. 11–14)* sowie von C. B. Thomas, P. Lloyd, *Microelectronics Vol. 7(3), S. 29–43 (1976)*.

Der in den vorstehend genannten Artikeln beschriebene Schichtaufbau besteht aus einer transparenten Elektrodenschicht, einer elektrochromen Schicht, einer wasserhaltigen Ionenleiterschicht und wie meistens bei derartigen Systemen einer dünnen Goldschicht. Das durch die Elektrolysewirkung aufgespaltene Wasser wird über die Goldschicht aus der Luft nachgeliefert. Der Wassergehalt innerhalb der ionenleitenden Schicht und die zur Aufspaltung des Wassers notwendigen, hohen elektrischen Spannungen führen jedoch zu einer geringen Stabilität des gesamten elektrochromen Elementes und beschränken sehr stark seine Lebensdauer. So besteht beispielsweise die Gefahr von chemischen Reaktionen innerhalb der Schichten, die den Schichtverbund zerstören können. Des Weiteren ist das Schaltverhalten der bekannten elektrochromen Elemente stark von der Luftfeuchtigkeit abhängig.

Eine weitere elektrochromatische Anordnung geht aus der DE 24 36 174 A1 hervor und beschreibt eine Schichtanordnung, die insbesondere für Festkörper-Anzeigen dienen soll. Diese Schichtanordnung besteht aus einer transparenten Elektrode, die auf einem durchsichtigen Substrat aufgebracht ist. Auf der Elektrodenschicht ist eine elektrochrome Schicht aufgebracht, über der eine ionendurchlässige Isolatorschicht vorgesehen ist. Eine auf der ionendurchlässigen Isolatorschicht auf-

gebrachte elektrokatalytische Schicht bildet die Gegenelektrode zur transparenten Elektrodenschicht. Eine auf der elektrokatalytischen Schicht vorgesehene Schwammstruktur dient als Reservoir-Schicht für Atome und/oder Moleküle, die durch die vorherrschenden Potentialverhältnisse elektrolytisch dissoziert werden, wobei die elektrisch geladenen Ionen je nach Potentialverhältnisse durch die ionendurchlässige Isolatorschicht in die elektrochrome Schicht hineinwandern bzw. aus ihr herausgetrieben werden. Auch in dieser Druckschrift wird vorgeschlagen, in der Schwammstruktur im wesentlichen Wasser einzubringen, das nach elektrolytischer Zersetzung H^+ -Ionen liefert. Somit sind zu dieser Vorrichtung all jene Nachteile zu nennen, die vorstehend bereits in Verbindung mit der "Deb-Zelle" diskutiert worden sind.

Aufgabe der Erfindung ist ein Verglasungselement für Gebäudefassadenverkleidung oder Fenstersysteme, insbesondere für Fahrzeuge, Züge oder Flugzeuge, mit wenigstens zwei Scheiben, die einen Zwischenraum einschließen und auf wenigstens einer, dem Zwischenraum zugewandten Scheibenoberfläche einen Beschichtungsaufbau vorsieht, der eine auf einer Scheibenoberfläche aufgebrachte, elektrisch leitende, eine darauf aufgebrachte ionenleitende sowie eine darauf aufgebrachte elektrokatalytische Schicht aufweist, derart weiterzubilden, so daß die mit der Verwendung von Wasser verbundenen Nachteile vermeidbar sind. Insbesondere sollten hohe Regelspannungen zum Ein- bzw. Entfärben der elektrochromen Schicht vermieden werden, wie sie beispielsweise für die Elektrolyse von Wasser in die Bestandteile erforderlich sind. Das Verglasungselement sollte möglichst optisch transparent ausgebildet sein, d. h. keine die optischen Transmissionseigenschaften nachträglich beeinflussenden Einzelschichten aufweisen.

Die Lösung der der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist im Anspruch 1 angegeben. Den Erfindungsgedanken vorteilhaft ausbildende weitere Merkmale sind Gegenstand der Unteransprüche.

Erfindungsgemäß ist ein Verglasungselement für Gebäudefassadenverkleidung oder Fenstersysteme, insbesondere für Fahrzeuge, Züge oder Flugzeuge gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 derart ausgestaltet, daß innerhalb des Zwischenraumes über der elektrokatalytischen Schicht ein Gas oder Gasgemisch vorgesehen ist.

Der Erfindung liegt die Idee zugrunde, auf jegliche Zwischenschichten zu verzichten, die die optischen Transmissionseigenschaften des erfindungsgemäßen Verglasungselementes beeinträchtigen. Anstatt der in der DE 24 36 174 A1 beschriebenen Schwammstruktur sieht die Erfindung ausschließlich eine Gasatmosphäre vor, die vorzugsweise aus einem Gemisch aus einem reduzierendem Gas, wie beispielsweise Wasserstoffgas und einem inerten Gas, wie beispielsweise Argon oder Stickstoff besteht. Ein wesentlicher Gesichtspunkt der Erfindung besteht darin, daß das elektrochrome Verglasungselement ohne die Verwendung von Wasser arbeitet. Es konnte gezeigt werden, daß das erfindungsgemäße System bei Spannungen deutlich unter der Spanspannung von Wasser (1,2 V) arbeiten kann.

Auf diese Weise kann das Element bei niedrigeren Betriebsspannungen betrieben werden, so daß die Lebensdauer des Verglasungselementes erheblich gesteigert werden kann.

Das erfindungsgemäße Verglasungselement weist zwei Scheiben auf, die aus Glas oder Kunststoff gefertigt sind.

tigt sein können. Auf wenigstens einer Scheibenoberfläche, die in den Zwischenraum der beiden sich gegenüberstehenden Scheiben orientiert ist, wird eine transparente, elektrisch leitende Schicht aufgebracht, auf die wiederum elektrochromes Material, wie beispielsweise Wolframdioxid, Molybdänoxid, Titanoxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Ceroxid oder Viologene abgeschieden ist. Auf der elektrochromen Materialschicht wird desweiteren ein Ionenleiter aufgebracht, der beispielsweise aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Tantaloxid oder einem Polymer besteht. Schließlich ist auf der ionenleitenden Schicht eine elektrokatalytische Schicht abgeschieden, auf der gegebenenfalls eine weitere Gridstruktur aufbringbar ist, die aus einem elektrisch leitendem Material besteht und transparente und wasserstoffpermeable Eigenschaften aufweist. Die Gridschicht wird insbesondere dann auf die elektrokatalytische Schicht aufgebracht, sofern bei großflächigen Systemen die elektrische Leitung der elektrokatalytischen Schicht zu gering dimensioniert ist. Alternativ kann z. B. auch über bzw. unter der Katalysatorschicht eine elektrisch leitende, transparente H_2 bzw. H leitende Schicht aufgebracht werden.

Wie bereits erwähnt befindet sich über diesem Schichtaufbau eine Gasatmosphäre aus einem Gemisch aus einem reduzierendem Gas, wie beispielsweise Wasserstoffgas und einem inerten Gas, wie beispielsweise Argon oder Stickstoff. Geringe Beimischungen von Sauerstoffgas, wie sie mit der Zeit durch kleine Lecks auftreten könnten, stören die Funktion des Elementes nicht wesentlich. Sollte nach einer längeren Zeit zuviel Wasserstoffgas entwichen oder zuviel Sauerstoffgas in den Zwischenraum zwischen den beiden Scheiben ein-diffundiert sein, so ist ein Austausch der Gasatmosphäre möglich. Besonders zu beachten, daß die Konzentration des Wasserstoffgases deutlich unterhalb der Explosionsgrenze von Wasserstoff gehalten werden kann.

Eine weitere Variante ist die Verwendung oxidierender Gase bzw. Gasgemische, wie z. B. Luft, bei anodisch statt kathodisch elektrochromen Materialien wie z. B. NiO_x statt WO_3 .

Die Funktionsweise des erfindungsgemäßen Verglasungselementes soll nachstehend beschrieben werden:

Bei dem zwischen den Glasscheiben eingebrachten Gasgemisch werden die H_2 -Moleküle an der elektrokatalytischen Schicht absorbiert und an dieser Schicht katalytisch dissoziiert und ionisiert. Ebenfalls können durch Lecks in den Zwischenraum eingedrungene Sauerstoff-Moleküle durch die katalytische Wirkung dissoziiert und ionisiert werden. Wird eine Spannung an der elektrisch leitenden Schicht, die unmittelbar auf der Scheibenoberfläche aufgebracht worden ist, angelegt, so daß diese Schicht zur Kathode wird, so zieht das damit verbundene elektrische Feld H^+ -Ionen durch den Ionenleiter in die Wolframoxidschicht. Aufgrund der entgegengesetzten Polarität der O^{2-} -Ionen gelangen diese nicht in die Schichtenfolge, in die die H^+ -Ionen aufgrund der Potentialverhältnisse wandern. Zur gleichen Zeit wandern Elektronen von der transparenten ausgebildeten elektrisch leitenden Schicht in die elektrochrome Schicht und färben diese ein. Die Ladungsneutralität der elektrochromen Schicht bleibt durch das gleichzeitige Einwandern von H^+ -Ionen und Elektronen gewährleistet.

Bei Abklemmen der Spannung bleibt das elektrische Feld aufgrund des durch die Einfärbung geänderten elektrochemischen Potentials der elektrochromen Schicht erhalten und ebenso die Einfärbung.

Wird hingegen die elektrisch leitende Schicht zur An-

ode, so werden die H^+ -Ionen und die Elektronen wieder aus der elektrochromen Schicht abgezogen und es kommt zur Entfärbung.

Somit kann durch Anlegen einer Spannung zwischen der elektrisch leitenden, transparenten Schicht auf der Scheibe und der elektrokatalytischen Schicht die elektrochrome Schicht eingefärbt und bei Umpolen der Spannung wieder entfärbt werden. Je nach Einwirkungsdauer der angelegten Spannung ist die Ein- oder Entfärbung stufenlos regulierbar. Bei Abklemmen der Spannung bleibt wie obenstehend erwähnt der Färbezustand erhalten.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnungen exemplarisch beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 schematisierter Schichtaufbau eines erfindungsgemäßen Ausführungsbeispiels,

Fig. 2a, b Diagrammdarstellung der Transmission des Verglasungselementes bei unterschiedlichen Potentialverhältnissen.

Das in Fig. 1 dargestellte Verglasungselement weist zwei sich gegenüberliegende Glasscheiben G1 und G2 auf. Auf der unteren Glasscheibe G1 ist ein Schichtaufbau vorgesehen, der folgende Einzelschichten aufweist: eine elektrisch leitende, insbesondere optisch transparente Schicht 1, die als Elektrode dient; eine elektrochrome Schicht 2, die vorzugsweise aus Wolframoxid besteht; eine ionenleitende Schicht 3 auf der eine elektrokatalytische Schicht 4 aufgebracht ist. Die elektrokatalytische Schicht 4 dient als Gegenelektrode zur elektrisch leitenden Schicht 1. Zwischen der elektrokatalytischen Schicht 4 und der Glasscheibe G1 ist ein Gasgemisch G eingebracht, das vorzugsweise Wasserstoffgas enthält, so daß sich H_2 -Moleküle durch Absorption an der elektrokatalytischen Schicht 4 bilden. Aufgrund der an der Elektrodenschicht 1 und 4 vorherrschenden Potentiale dissoziieren und ionisieren die Bestandteile des Wasserstoffgases und wandern im Falle eines negativen Potentials an der Elektrodenschicht 1 in die elektrochrome Schicht 2 hinein. Eine simultane folgende Elektronenwanderung von der Kathode 1 in die elektrochrome Schicht 2 verursachen die Einfärbung dieser Schicht und tragen gleichzeitig in Verbindung mit den vorhandenen H^+ -Ionen zur Ladungsneutralität in dieser Schicht bei.

Dieser Einfärbevorgang kann durch Potentialwechsel an der elektrisch leitenden Schicht 1 umgekehrt werden.

Aus den Fig. 2a und 2b geht die Transmission in Prozent durch ein erfindungsgemäßes Verglasungselement gemäß Fig. 1 bei der Einfärbung (siehe Fig. 2a) und bei der Entfärbung (siehe hierzu Fig. 2b) hervor. Als elektrochromes Material wurde Wolframoxid, als Ionenleiter Tantaloxid und als Katalysatorschicht Platin aufgedampft. Die gemessenen und dargestellten 100 Prozent Transmissionswerte beziehen sich auf den ungefärbten Zustand. Aus dem Diagramm gemäß Fig. 2a ist das zeitliche Einfärbungsverhalten eines Verglasungselementes entnehmbar, an dessen elektrisch leitende Schicht 1 eine Spannung von $-0,76$ Volt angelegt ist. Die Gasatmosphäre weist hierbei einen zweiprozentigen Wasserstoffgas-Anteil auf. Die untereinander dargestellten Transmissionsskurven, die die Transmissionswerte in einem Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1200 nm angeben, sind zeitlich nacheinander ermittelt worden. Die oberste Transmissionsslinie erfolgt zum Zeitpunkt 0, an dem kein Potentialgefälle zwischen den Elektrodenschichten 1 und 4 vorherrschte. Anhand der untereinander dargestellten Transmissionsskurven, die nach 6, 36, 90

und 170 Sekunden nach Anlegen des negativen Potentials an die Elektrode 1 erfaßt worden sind, kann der zeitliche Verlauf der spektralen Einfärbung des Verglasungselementes entnommen werden. Entsprechendes gilt für die Fig. 2b, an der der Entfärbungsprozeß in unterschiedlichen Zeitintervallen nach Anlegen einer positiven Spannung an der Elektrodenschicht 1 entnommen werden kann.

Der Schichtaufbau des Verglasungselementes kann mit unterschiedlichen Beschichtungsmethoden, wie beispielsweise Sputtern, CVD oder Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Ebenso eignen sich DC-Magnetron ge-sputterte Wolframoxidschichten.

Grundsätzlich ist das Verglasungselement auch als schaltbarer Spiegel weiterzubilden, dessen Schichtaufbau insofern abzuändern ist, daß auf dem Substrat bzw. auf einer Scheibe, die nicht mehr transparent ausgebildet sein muß, eine elektrisch leitende Schicht, die reflektierend ist, aufgebracht wird. Falls die Scheibe bereits selbst elektrisch leitend und spiegelnd ausgebildet ist, kann diese Schicht wegfallen. Zur Reflexionsverminde-
15
rung beim vorstehend genannten Schichtaufbau ist eine negative Spannung an die elektrisch leitende Schicht, die vorzugsweise unterhalb der elektrochromen Schicht angeordnet ist, anzulegen.

25

Patentansprüche

1. Verglasungselement für Gebäudefassadenverkleidung oder Fenstersysteme, insbesondere für Fahrzeuge, Züge oder Flugzeuge, mit wenigstens zwei Scheiben, die einen Zwischenraum einschließen und auf wenigstens einer, dem Zwischenraum zugewandten Scheibenoberfläche ein Beschichtungsaufbau vorsieht, der eine auf einer Scheibenoberfläche aufgebrachte elektrisch leitende, eine darauf aufgebrachte elektrochrome, eine darauf aufgebrachte ionenleitende sowie eine darauf aufgebrachte elektrokatalytische Schicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb des Zwischenraumes über der elektrokatalytischen Schicht ausschließlich ein Gas oder Gasgemisch vorgesehen ist.
2. Verglasungselement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas oder Gasgemisch reduzierendes Gas, bspw. Wasserstoffgas, oder oxidierendes Gas enthält.
3. Verglasungselement nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gasgemisch inertes Gas aufweist.
4. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf der elektrokatalytischen Schicht ein Grid-Struktur aus elektrisch leitendem, transparentem, wasserstoffdurchlässigen Material aufgebracht ist.
5. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der auf der Scheibenoberfläche aufgebrachten elektrisch leitenden Schicht und der elektrokatalytischen Schicht eine variierbare Spannung anlegbar ist.
6. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß an der elektrokatalytischen Schicht reduzierende Gasbestandteile adsorbieren und dissoziieren.
7. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochrome Schicht Wolframoxid, Molybdänoxid, Titanoxid,

Vandiumoxid, Chromoxid, Ceroxid, Nickeloxid, Viologene und/oder Polyanilin aufweist.

8. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die ionenleitende Schicht Tantaloxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Polymerelektrolyte und/oder ionenleitende Folien aufweist.

9. Verglasungselement nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die ionenleitende Schicht elektrisch schlecht leitendes Wolframoxid, Molybdänoxid, Titanoxid, Vanadiumoxid, oder Ceroxid aufweist.

10. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrokatalytische Schicht aus weitgehend optisch transparentem Material besteht und Platin, Rhodium, Palladium, Gold und/oder Nickel aufweist.

11. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochrome Schicht eine Schichtdicke zwischen 100 nm und 1000 nm aufweist.

12. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der freie Zwischenraum zwischen der elektrokatalytischen Schicht und der gegenüberliegenden Glasscheibe wasserfrei ist.

13. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas oder Gasgemisch innerhalb des Zwischenraumes austauschbar ist.

14. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zur Transmissionserhöhung der elektrochromen Schicht eine positive Spannung an die elektrisch leitende Schicht, die unmittelbar auf der Scheibenoberfläche aufgebracht ist, anlegbar ist.

15. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine low-e-Schicht zur Verringerung des k-Wertes mit einer im Infrarotbereich reflektierenden und einem im sichtbaren Bereich durchlässigen dünnen Schicht vorgesehen ist.

16. Verglasungselement nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die low-e-Schicht eine Silber- oder Halbleiterschicht ist.

17. Verglasungselement nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Scheiben aus Glas und/oder aus einem Polymersubstrat und/oder einem metallischen Substrat bestehen.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

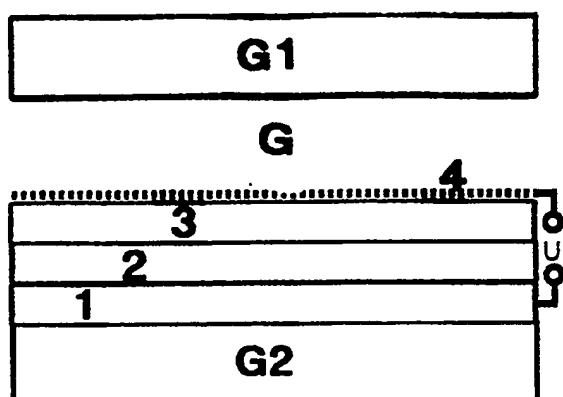


Fig. 1

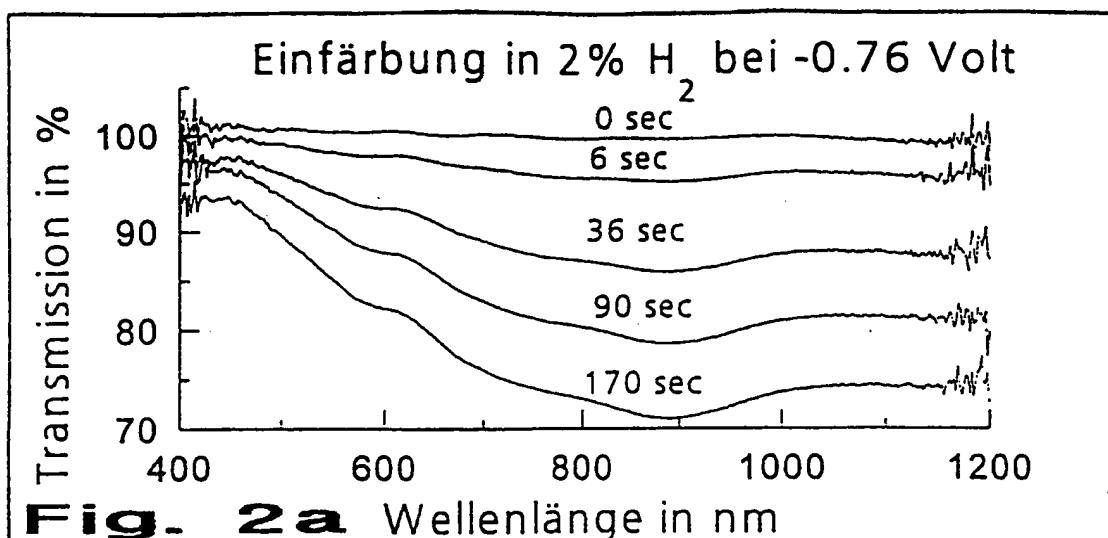
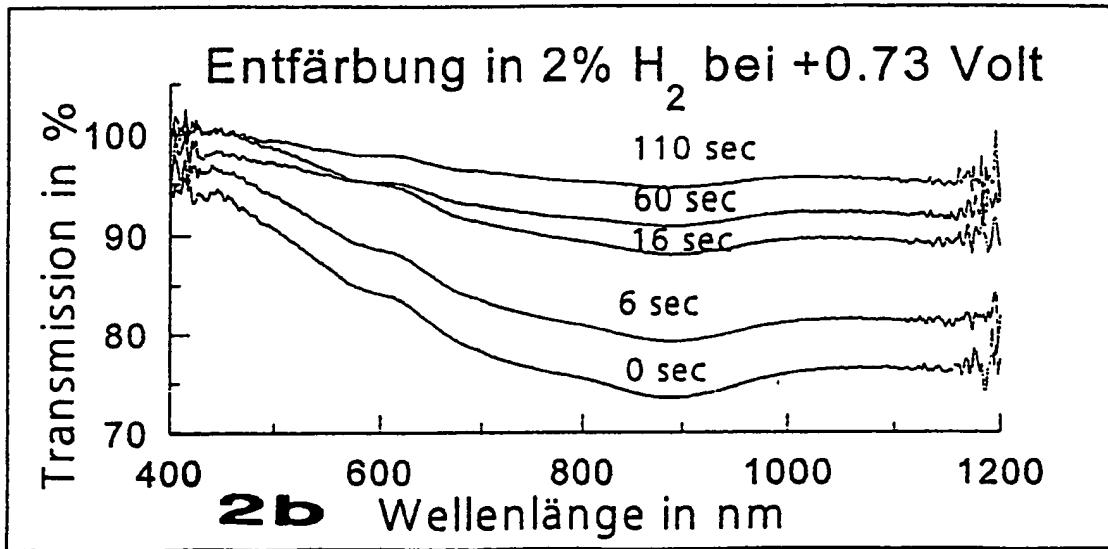


Fig. 2a Wellenlänge in nm



2b Wellenlänge in nm